

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-321786

(43)Date of publication of application : 20.11.2001

(51)Int.Cl.

C02F 1/74  
A62D 3/00  
B01J 21/10  
B01J 23/30  
B01J 23/42  
B01J 23/44  
B01J 23/46  
B01J 23/52  
B01J 23/72  
B01J 23/745  
B01J 23/755  
B01J 27/057  
C02F 1/28  
C07B 35/06  
C07B 37/06  
C07C 25/18

(21)Application number : 2000-145539

(71)Applicant : OSAKA GAS CO LTD

(22)Date of filing : 17.05.2000

(72)Inventor : MATSUMOTO NOBUYUKI  
UEDA SHINICHI  
ITO RYOSUKE

## (54) METHOD FOR TREATING DIOXINS IN LIQUID

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new technique capable of treating dioxins in a liquid without generating secondary waste.

SOLUTION: A method for treating dioxins in liquid has a process (1) for adsorbing dioxins in the liquid to be treated by an adsorbing material, a process (2) for bringing an organic solvent into contact with an adsorbing material having adsorbed dioxins to wash the adsorbing material while holding the organic solvent to 100° C or higher and pressure keeping a liquid phase and a process (3) for subjecting the gas-liquid mixed phase generated in the process (2) to wet oxidizing treatment in the presence of a catalyst, and gas containing oxygen in a theoretical oxygen amount necessary for decomposing dioxins and the organic solvent or more is supplied to the process (2) or (3), or divided to be supplied to the processes (2) and (3).

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-321786

(P2001-321786A)

(43) 公開日 平成13年11月20日 (2001. 11. 20)

(51) IntCl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード (参考)
C 0 2 F 1/74	1 0 1	C 0 2 F 1/74	1 0 1 2 E 1 9 1
A 6 2 D 3/00		A 6 2 D 3/00	4 D 0 2 4
B 0 1 J 21/10	Z A B	B 0 1 J 21/10	Z A B M 4 D 0 5 0
23/30		23/30	M 4 G 0 6 9
23/42		23/42	M 4 H 0 0 6
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-145539 (P2000-145539)

(22) 出願日 平成12年5月17日 (2000. 5. 17)

(71) 出願人 000000284

大阪瓦斯株式会社

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

(72) 発明者 松本 信行

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

大阪瓦斯株式会社内

(72) 発明者 上田 進一

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

大阪瓦斯株式会社内

(74) 代理人 100065215

弁理士 三枝 英二 (外8名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液中ダイオキシン類の処理方法

(57) 【要約】

【課題】 二次廃棄物を発生させることなく液中ダイオキシン類の処理を行い得る新たな技術を提供する。

【解決手段】 以下の工程を有する液中ダイオキシンの処理方法；

(1) 被処理液中のダイオキシン類を吸着材に吸着させる工程、(2) ダイオキシン類を吸着させた吸着材に有機溶媒を接触させ、100℃以上、液相を維持する圧力に保ち吸着材を洗浄する工程、および(3) 工程(2)において生じた気液混相を触媒存在下に湿式酸化処理する工程を有し、且つダイオキシン類および有機溶媒を分解するのに必要な理論酸素量以上の酸素含有ガスを上記工程(2)または工程(3)において供給する、或いは工程(2)と工程(3)において分割して供給する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】液中ダイオキシン類の処理方法であって、(1)被処理液中のダイオキシン類を吸着材に吸着させる工程、(2)ダイオキシン類を吸着させた吸着材に有機溶媒を接触させ、100℃以上、液相を維持する圧力に保ち吸着材を洗浄する工程、および(3)工程(2)において生じた気液混相を触媒存在下に湿式酸化処理する工程を有し、且つダイオキシン類および有機溶媒を分解するのに必要な理論酸素量以上の酸素含有ガスを上記工程(2)または工程(3)において供給する、或いは工程(2)と工程(3)において分割して供給することを特徴とする液中ダイオキシン類の処理方法。

【請求項2】工程(3)の湿式酸化処理において用いる触媒が、金属酸化物担体または金属担体に触媒活性成分として金属および金属化合物からなる群から選択される少なくとも1種を担持した触媒であることを特徴とする請求項1に記載の液中ダイオキシン類の処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、清掃工場など各種工場からの排水、廃棄物埋立処分場などで発生する浸出水；灰、土などの洗浄排水などの液中ダイオキシン類を処理する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】2,3,7,8-テトラクロロジベンゾ-p-ジオキシン(2,3,7,8-TCDD)などのポリ塩化ジベンゾ-p-ジオキシン(PCDD)、ポリ塩化ジベンゾフラン(PCDF)、ダイオキシン類似化合物であるコブラナ-ポリ塩化ビフェニル(コブラナ-PCB)などのダイオキシン類は、近年、環境汚染などの観点から注目されており、その排出は、「ダイオキシン類対策特別措置法」、「廃棄物の処理及び清掃に関する法律」(廃棄物処理法)、「大気汚染防止法」などにより規制されている。

【0003】液中のダイオキシン類の処理方法として、ダイオキシン類を吸着材に吸着させ液中から除去する方法などがある。この方法では、二次廃棄物としてダイオキシン類を吸着した吸着材が発生するので、その処理が必要となる。

【0004】二次廃棄物であるダイオキシン類を吸着させた吸着剤の処理方法としては、高温での燃焼が一般に用いられている。燃焼による処理方法では、(1)吸着材を再利用することができない、(2)高温燃焼をさせるために多量の燃料が必要であるので、処理費用が高くなる、(3)適正な温度管理などがなされない場合にはガス中でのダイオキシン類生成の可能性があるなどの問題点がある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、二次廃棄物を発生させることなく液中ダイオキシン類の処理を行い得る新たな技術を提供することを主な目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の様な技術の現状に鑑みて、液中ダイオキシン類を処理する技術について研究を重ねた。その結果、液中ダイオキシン類を吸着した吸着材を特定の工程を有する処理方法を用いて処理した場合には、上記の課題を達成し得ることを見出した。

【0007】すなわち、本発明は、下記の液中ダイオキシン類を処理する方法を提供するものである；

1. 液中ダイオキシン類の処理方法であって、(1)被処理液中のダイオキシン類を吸着材に吸着させる工程、(2)ダイオキシン類を吸着させた吸着材に有機溶媒を接触させ、100℃以上、液相を維持する圧力に保ち吸着材を洗浄する工程、および(3)工程(2)において生じた気液混相を触媒存在下に湿式酸化処理する工程を有し、且つダイオキシン類および有機溶媒を分解するのに必要な理論酸素量以上の酸素含有ガスを上記工程(2)または工程(3)において供給する、或いは工程(2)と工程(3)において分割して供給することを特徴とする液中ダイオキシン類の処理方法。

2. 工程(3)の湿式酸化処理において用いる触媒が、金属酸化物担体または金属担体に触媒活性成分として金属および金属化合物からなる群から選択される少なくとも1種を担持した触媒であることを特徴とする上記1に記載の液中ダイオキシン類の処理方法。

## 【0008】

【発明の実施の形態】本発明の液中のダイオキシン類処理方法は、以下の工程を有することを特徴とする；液中ダイオキシン類の処理方法であって、(1)被処理液中のダイオキシン類を吸着材に吸着させる工程、(2)ダイオキシン類を吸着させた吸着材に有機溶媒を接触させ、100℃以上、液相を維持する圧力に保ち吸着材を洗浄する工程、および(3)工程(2)において生じた気液混相を触媒存在下に湿式酸化処理する工程を有し、且つダイオキシン類および有機溶媒を分解するのに必要な理論酸素量以上の酸素含有ガスを上記工程(2)または工程(3)において供給する、或いは工程(2)と工程(3)において分割して供給する。

- 【0009】本発明の処理方法では、工程(2)または工程(3)においてダイオキシン類および有機溶媒を分解するのに必要な理論酸素量以上の酸素含有ガスを供給する。

- 【0010】本発明におけるダイオキシン類とは、2,3,7,8-テトラクロロジベンゾ-p-ジオキシン(2,3,7,8-TCDD)などのポリ塩化ジベンゾ-p-ジオキシン(PCDD)、ポリ塩化ジベンゾフラン(PCDF)、ダイオキシン類似化合物であるコブラナ-ポリ塩化ビフェニル(コブラナ-PCB)などを意味する。塩素の数や位置の異なる化合物がPCDDには75種、PCDFには135種、PCBには209種存在する。これらの化合物のうち、現時点で有害性が確認されているの

は、PCDDが7種、PCDFが10種、PCBについては扁平構造を持つコプラナー-PCBが12種である。本発明におけるダイオキシン類には、これら全ての化合物が含まれる。即ち、本発明におけるダイオキシン類には、現時点で有害性が確認されていない化合物をも含まれる。

【0011】本発明の被処理液であるダイオキシン類含有液としては、例えば清掃工場をはじめとする各種工場からの排水；廃棄物埋立処分場などで発生する浸出水；灰、土などの洗浄廃水；各種工場で発生する汚泥などを例示できる。汚泥を用いる場合には、必要に応じて水を加えても良い。加える水として、ダイオキシン類などを含有する排水などを用いることができる。被処理液は、ダイオキシン類だけでなく、その他の有機物・無機物を同時に含むものでもよい。

【0012】以下図1を参照しつつ、本発明について詳細に説明する。図1は、工程(2)において酸素含有ガス供給する態様の一例について、その概要を示すフローシートである。

【0013】先ず、工程(1)において、被処理液中のダイオキシン類を吸着材に吸着させる。図1では、工程(1)を点線で示す。被処理液1は、例えば、ポンプ2などを用いて吸着材充填塔4などに導かれ、吸着材充填塔内で被処理液中のダイオキシン類を吸着材に吸着させる。工程(1)において、被処理液中のダイオキシン類は吸着材に吸着され、ダイオキシン類が除去された処理液5が得られる。

【0014】工程(1)において用いる吸着材は、特に制限されず、当該分野で通常用いられている公知の吸着材を用いることができる。例えば、アルミナ担体、チタニア担体、ゼオライトなどの多孔質無機酸化物担体；活性炭；酸性白土；活性白土などを例示することができる。これらの吸着材は、単独で用いても良く、2種以上を併用しても良い。吸着材の形状は、特に制限されず、粉末状、粒状、成型体などを例示することができる。

【0015】工程(1)においては、例えば、吸着材を吸着材充填塔4などの反応器に固定床を形成するように充填して用いてもよい。吸着材と被処理液とを接触させる時間(例えば液滞留時間)は、特に制限されないが、通常10分～3時間程度、好ましくは30分～2時間程度である。吸着材濃度は、吸着材の充填方法、吸着材の種類などに応じて適宜設定することができる。例えば、吸着材を流動床とする場合の吸着材濃度は、通常1～100kg/m<sup>3</sup>程度、好ましくは20～50kg/m<sup>3</sup>程度である。吸着材からなる固定床を形成させる場合には、吸着材の高密度が吸着材の濃度となる。処理温度は、特に制限されないが、通常0～100℃程度、好ましくは0～50℃程度である。処理圧力は、特に制限されないが、ゲージ圧として通常0～1MPa程度、好ましくは0～1MPa程度である。

【0016】工程(1)においては、超臨界条件下において、被処理液中のダイオキシン類を吸着材に吸着させて

も良い。この場合には、吸着材として、アルミナ担体、チタニア担体、ゼオライトなどの多孔質無機酸化物担体；酸性白土；活性白土などを用いることが好ましい。

【0017】工程(2)へ供する前にダイオキシン類が除去された処理液5を吸着材から排除してもよいし、排除しないまま工程(2)に供してもよい。

【0018】工程(2)では、ダイオキシン類を吸着させた吸着材に有機溶媒を接触させ、100℃以上、液相を維持する圧力に保ち吸着材を洗浄する。工程(2)において、吸着材上のダイオキシン類が有機溶媒へ移行する。工程(2)において生じた気液混相は、工程(3)に供される。ダイオキシン類および有機溶媒の一部は、工程(2)において酸化分解される。工程(2)は、例えば、有機溶媒6を昇圧ポンプ7などを用いて吸着材充填塔4などの反応器へ導く方法などにより行うことができる。

【0019】工程(2)において用いる有機溶媒は、特に制限されないが、ダイオキシン類の溶解度が大きいものが好ましい。例えば、トルエン、アセトニトリル、ヘキサンなどを用いることができる。或いは、これらを含む有機溶剤系廃液を利用することも可能である。

【0020】工程(2)における温度は、通常約100℃以上、より好ましくは150～350℃程度である。反応時の温度が高いほど、処理時間は短い、反面において設備費が増大するので、反応温度は、被処理物中の汚濁物質濃度、運転費、建設費などを総合的に考慮して、適宜設定することができる。

【0021】工程(2)における圧力は、所定温度において、有機溶媒が液相を保つことができる圧力以上であれば特に制限されない。工程(2)における圧力は、ゲージ圧として、通常0.1～30MPa程度、好ましくは0.5～15MPa程度である。

【0022】工程(2)における空間速度は、用いる吸着材の種類、有機溶媒の種類などに応じて適宜設定することができるが、通常0.1～10h<sup>-1</sup>程度、好ましくは0.3～2h<sup>-1</sup>程度である。

【0023】工程(2)においては、必要に応じて、熱交換器などを用いて熱交換を行っても良い。例えば、有機溶媒を熱交換器10などにより加熱した(例えば約100℃以上)後、吸着材充填塔4に導く方法などを例示できる。熱交換器の熱源としては、例えば、後述する工程(3)における湿式酸化処理に供した高温の最終処理液を循環させる方法などを例示できる。或いは、熱交換器10の前流または後流に加熱器(図示せず)を設置して加熱したり、或いは蒸気発生器(図示せず)から例えば吸着材充填塔4などの反応器に蒸気を供給する方法などを例示できる。また、スタートアップに際して吸着材充填塔などの反応器内の温度を所定温度とする方法として、上記と同様の昇温方法を用いることができる。

【0024】次に、工程(3)において、工程(2)において生じた気液混相を触媒の存在下に湿式酸化処理をする。

湿式酸化処理には、例えば、図1に示したように、触媒反応器13などを用いることができる。工程(3)において、例えば、吸着材充填塔4を出た気液混相12を触媒反応器13などに導き、残存するダイオキシン類、有機溶媒などを完全に酸化分解する。

【0025】工程(3)における温度は、特に制限されないが、通常100℃程度以上、より好ましくは150～350℃程度である。反応時の温度が高いほど、処理時間は短いが、反面において設備費が増大するので、反応温度は、被処理物中の汚濁物質濃度、運転費、建設費などを総合的に考慮して、定めれば良い。

【0026】工程(3)における圧力は、所定温度において気液混相が液相を保持し得る圧力以上であれば良い。工程(3)における圧力は、特に制限されないが、通常0.1～30MPa程度、好ましくは0.5～15MPa程度である。

【0027】或いは、工程(3)として、超臨界条件下において、工程(2)において生じた気液混相を触媒存在下に湿式酸化処理することができる。

【0028】工程(3)における液滞留時間は、用いる触媒の種類、有機溶媒の種類などに応じて適宜設定することができるが、通常5分～10時間程度、好ましくは30分～5時間程度である。

【0029】工程(3)の湿式酸化処理において用いる触媒は、特に制限されないが、金属酸化物担体または金属担体に、触媒活性成分として金属および金属化合物からなる群から選択される少なくとも1種を担持した触媒を例示できる。触媒は、単独で用いても良く、2種以上を併用しても良い。

【0030】触媒活性成分としては、例えば、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、イリジウム、白金、銅、金、タングステン、マンガ、セレン、オスミウム、マグネシウムなどの金属ならびにこれら金属の水不溶性乃至水難溶性の化合物などが挙げられる。触媒活性成分である水不溶性乃至水難溶性の化合物のより具体的な例として、酸化物(酸化コバルト、酸化鉄など)、塩化物(二塩化ルテニウム、二塩化白金など)、硫化物(硫化ルテニウム、硫化ロジウムなど)などが挙げられる。触媒活性成分は、単独で使用しても良く或いは2種以上を併用しても良い。これらの触媒活性成分は、常法に従って、公知の金属酸化物担体および金属担体に担持した状態で使用される。金属酸化物担体および金属担体は、特に限定されず、公知の触媒担体として使用されているものを使用することができる。金属酸化物担体としては、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア、これら金属酸化物を含む複合金属酸化物(アルミナ-シリカ、アルミナ-シリカ-ジルコニア、チタニア-ジルコニアなど)、これら金属酸化物または複合金属酸化物を主成分とする金属酸化物系担体などが挙げられ、金属担体としては、鉄、アルミニウムなどが挙げられる。これらの担体中では、耐久性に優れたジルコニ

ア、チタニアおよびチタニア-ジルコニアがより好ましい。

【0031】触媒の形状は、特に限定されず、球状、ペレット状、円柱状、破砕片状、粉末状、ハニカム状などが挙げられる。固定床で使用する触媒の大きさは、球状、ペレット状、円柱状、破砕片状、粉末状などの場合には、通常3～50mm程度、より好ましくは5～25mm程度である。また、触媒をハニカム状担体に担持して使用する場合はハニカム構造体は、開口部を四角形、六角形、円形などの任意の形状とすることができる。触媒の単位容積当たりの面積、開口率なども特に限定されるものではない。触媒の単位容積当たりの面積は、通常200～800m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>程度である。触媒の開口率は、通常40～80%程度である。ハニカム構造体の材質としては、担体として上述した金属酸化物および金属と同様の金属酸化物、金属などが例示でき、耐久性に優れたジルコニア、チタニアおよびチタニア-ジルコニアが好ましい。

【0032】触媒における触媒活性金属の担持量は、特に限定されるものではないが、通常担体重量の0.01～25%程度、より好ましくは0.1～6%程度の範囲内にある。

【0033】触媒反応器内で流動床を形成させる場合の触媒量は、反応器内において触媒が流動床を形成し得る量である。触媒反応器内で流動床を形成させる場合の触媒量は、液相の重量を基準として、通常0.01～20%程度、より好ましくは0.05～10%程度である。流動床とする場合には、触媒を液相中にスラリー状に懸濁させた状態で触媒反応器に供給し、反応終了後に塔外に排出された最終処理液から触媒を沈降、遠心分離などの適当な方法により分離回収し、再使用することができる。従って、最終処理液からの触媒の分離回収の容易さを考慮すれば、流動床において使用する触媒の粒径は、0.15～0.5mm程度とすることがより好ましい。

【0034】工程(3)における空間速度は、触媒の種類、形状などに応じて適宜設定することができるが、通常0.1～10h<sup>-1</sup>程度、より好ましくは0.3～2h<sup>-1</sup>程度である。

【0035】工程(3)において得られる気液混相14は、必要に応じて、前述のように熱交換器10における被処理液の加熱源として利用することができる。熱交換器の熱源として使用した後も残余エネルギーがある場合などには、工程(3)において得られる気液混相14は、必要に応じて、蒸気および/または温水として回収するための熱回収器(図示せず)により熱回収をしてもよい。

【0036】工程(3)において得られた気液混相14は、必要に応じて、気相(排ガス)17と液相(最終処理液)18とに分離しても良い。例えば、図1では、触媒反応器からの気液混相は、気液分離器16に送られて、気相(排ガス)17と液相(最終処理液)18とに分離される。気相17は、蒸気と排ガスとの混合ガスであるので、必要に応じて、そのまま膨張タービンなどの動力回収装置に導いて、動力

回収を行うことができる。

【0037】被処理液中に窒素分、硫黄分等が含まれている場合であっても、アンモニア、窒素酸化物、硫黄酸化物、ダイオキシン類などを実質的に含まない排ガスおよび最終処理液を得ることができる。

【0038】本発明の処理方法においては、工程(2)または工程(3)において、或いは工程(2)と(3)において分割してダイオキシン類および有機溶媒を分解するのに必要な理論酸素量以上の酸素含有ガスを供給する。工程(2)における酸素含有ガスの供給量は、全供給量に対して、通常0~100%程度、好ましくは40~100%程度である。

【0039】工程(2)および/または(3)において供給される酸素含有ガスは、特に制限されない。例えば、酸素単独でもよく、或いは、空気、富化空気などの酸素含有混合ガスなどを例示できる。図1には、酸素源として空気を使用する実施態様を挙げた。酸素含有ガスとしては、その他に、不純物としてシアン化水素、硫化水素、アンモニア、硫黄酸化物、有機硫黄化合物、窒素酸化物、炭化水素などの少なくとも1種を含有する酸素含有

【0040】酸素含有ガスを供給する方法は、特に制限されない。工程(2)において酸素含有ガスを供給する場合には、酸素含有ガスは、圧縮機などを用いて、予め所定の圧力となるよう昇圧されていることが好ましい。

【0041】行程(2)または行程(3)において供給される酸素含有ガスの供給量(工程(2)と(3)において分割して供給する場合にはその総量)は、酸素含有ガスに含まれる酸素量が、ダイオキシン類および有機溶媒を無害の生成物にまで分解するのに必要な理論酸素量以上、より好ましくは理論酸素量の1.05~1.5倍量程度である。被処理液、有機溶媒および/または酸素含有ガスにダイオキシン類の他に還元性化合物が含まれる場合には、ダイオキシン類と還元性化合物とを無害の生成物(例えば、炭酸ガス、水、窒素、硫酸イオンなど)にまで分解するのに必要な理論酸素量以上、より好ましくは理論酸素量の1.05~1.5倍量程度の酸素を含有する酸素含有ガスを供給すればよい。被処理液または/および有機溶媒に含まれる還元性化合物としては、例えば炭水化物、油脂、有機酸、アルデヒド、アルコールなどの有機物、アミノ酸、アンモニウムイオンなどの窒素化合物または窒素含有イオン、硫化物イオン、亜硫酸イオンなどの硫黄含有イオンや硫黄化合物、鉄(II)などの還元性無機物などを例示できる。酸素含有ガスに含まれる酸素含有ガスとしては、例えば、アンモニアなどの窒素化合物、硫化水素などの硫黄化合物、炭化水素などの有機物などを例示できる。

【0042】

【発明の効果】本発明方法によれば、被処理液中のダイオキシン類を効率的に処理することができる。

【0043】吸着処理においては吸着材に吸着されたダイオキシン類は、触媒湿式酸化処理によって、酸化分解される。

【0044】吸着材を繰り返し利用することができるので、二次廃棄物が一切発生しない。洗浄した吸着材を用いた場合にも、安定した処理効果を奏する。

【0045】最終処理物、例えば、気液分離後の気相および液相(最終処理液)などには、有害成分は実質的に認められない。

10 【0046】酸素源として酸素含有廃ガスを使用する場合にも、最終処理物に廃ガスに由来する有害成分の存在は実質的に認められない。

【0047】さらに、本発明によると、高温・高圧の排ガスおよび処理液から効率的に電力および/または熱を回収することができる。

【0048】

【実施例】以下に実施例および比較例を示し、本発明の特徴とするところをより一層明確にする。本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

20 【0049】実施例1

工程(1)

被処理水(ダイオキシン類濃度: 5.9ng-TEQ/L(330ng/L))中のダイオキシン類を吸着材に吸着させた。吸着材として、活性炭(形状:粒状、径:4~6mm)を用いた。活性炭は、吸着材充填塔に充填して用いた。処理条件を以下に示す。(TEQ:毒性等量、Toxic Equivalency Quantity)

- ・吸着材充填塔における吸着材濃度: 500kg/m<sup>3</sup>
- ・吸着材充填塔における吸着材量: 500kg/m<sup>3</sup>
- ・吸着材充填塔における液滞留時間: 1時間

30 ・温度: 20°C

・圧力(ゲージ圧): 0MPaG(大気圧)

・全処理量: 1000m<sup>3</sup>-被処理液/m<sup>3</sup>-吸着材充填塔容積

工程(1)において得られた処理水中のダイオキシン類濃度は、0.035ng-TEQ/L(1.8ng/L)であった。

工程(2)

被処理水を吸着剤充填塔から排水した後、吸着剤充填塔に有機溶媒(トルエン)を導入し、ダイオキシン類を吸着させた吸着剤を洗浄した。処理条件を以下に示す。

・温度: 230°C

40 ・圧力: 6MPaG(ゲージ圧)

・空間速度: 0.67h<sup>-1</sup>

洗浄後のトルエンには、6.3μg-TEQ/L(350μg/L)のダイオキシン類が含まれていた。洗浄後の吸着材のダイオキシン類濃度は、0.020ng-TEQ/g(0.98ng/g)であった。

工程(3)

空気を供給し、工程(2)において生じた気液混相を触媒存在下において湿式酸化処理した。触媒として2%Ru/TiO<sub>2</sub>(形状:球形、直径:4~6mm)を用いた。処理条件を以下に示す。

50 ・温度: 230°C

・圧力(ゲージ圧): 6MPaG

・空間速度:  $0.5\text{h}^{-1}$

・空気供給量: ダイオキシン類およびトルエンを分解するのに必要な理論酸素量の1.5倍の酸素を含む空気  
工程(3)において得られた気液混相を気液分離器により、気相と液相(最終処理水)とに分離した。最終処理水のダイオキシン類濃度は、 $0.007\text{ng-TEQ/L}$  ( $0.39\text{ng/L}$ )であった。

#### 【0050】実施例2

触媒として、 $2\%\text{Ru/TiO}_2$  (形状: 球形、直径: 4~6mm)の代わりに以下に示す様々な触媒(形状: 球形、直径: 4~6mm)を用いた以外は、実施例1と同様にして被処理水中のダイオキシン類を処理した。

・用いた触媒:  $2\%\text{Rh/TiO}_2$ 、 $2\%\text{Pd/TiO}_2$ 、 $2\%\text{Ir/TiO}_2$ 、 $0.5\%\text{Pt/TiO}_2$ 、 $10\%\text{Cu/ZrO}_2$ 、 $10\%\text{Ni/TiO}_2$ 、 $20\%\text{Mn}+5\%\text{Se/TiO}_2$ 、 $5\%\text{W/TiO}_2$ 、 $5\%\text{Cu/TiO}_2$ 、 $5\%\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 、 $1\%\text{Os/TiO}_2$ 、 $1\%\text{Au/TiO}_2$  または  $15\%\text{Mg/TiO}_2$

いずれの触媒を用いた場合にも、最終処理水のダイオキシン類濃度は、 $0.03\text{ng-TEQ/L}$ 以下 ( $0.22\text{ng/L}$ 以下)であった。

#### 【0051】実施例3

実施例1と同一条件において、20回繰り返し処理を行った。20回目の工程(1)において得られた処理水中のダイオキシン類濃度は、 $0.036\text{ng-TEQ/L}$  ( $1.8\text{ng/L}$ )であった。

#### 【0052】実施例4

工程(3)において、触媒として、実施例1および実施例2において用いた触媒をそれぞれ使用し、酸素含有ガスとして、窒素化合物および硫黄化合物を含む酸素含有ガスを用いた以外は、実施例1と同様にして被処理液中のダイオキシン類を処理した。

・酸素含有ガス中の窒素化合物および硫黄化合物の濃度  
 $\text{H}_2\text{S}$ :  $1300\text{ppm}$ 、 $\text{NH}_3$ :  $5300\text{ppm}$ 、 $\text{HCN}$ :  $80\text{ppm}$

・工程(3)において得られた気相中の窒素化合物および硫黄化合物の濃度

$\text{H}_2\text{S}$ および $\text{HCN}$ : 検出されず、 $\text{NH}_3$ :  $0.1\text{ppm}$ 未満、 $\text{NO}_x$ :  $0.05\text{ppm}$ 未満、 $\text{SO}_x$ :  $0.01\text{ppm}$ 未満

いずれの触媒を用いた場合においても、最終処理水のダイオキシン類濃度は、実施例1または2における値と同等であった。

#### 【0053】実施例5

工程(2)において、有機溶媒として、トルエンの代わりにダイオキシン類以外に排有機溶媒、窒素化合物および硫黄化合物を含む排有機溶媒(トルエン)を使用し、工程(3)において、触媒として、実施例1および実施例2において用いた触媒をそれぞれ用いた以外は、実施例1と同様にして被処理液中のダイオキシン類を処理した。

・被処理液の組成

$\text{COD}_\text{Cr}$ :  $48000\text{mg/L}$ 、全窒素量:  $1200\text{mg/L}$ 、全硫黄量:  $45\text{mg/L}$

いずれの触媒を用いた場合においても、最終処理水のダイオキシン類濃度は、実施例1または2における値と同等であった。いずれの触媒を用いた場合においても工程(3)において最終的に得られた気相(排ガス)における窒素化合物及び硫黄化合物の濃度は以下の通りであった。

・ $\text{NO}_x$ :  $0.05\text{ppm}$ 未満、 $\text{SO}_x$ :  $0.01\text{ppm}$ 未満

実施例4~5の結果から、被処理液中に窒素分、硫黄分などが含まれている場合や、酸素含有ガスとして酸素含有排ガスを使用する場合であっても、アンモニア、窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )、硫黄酸化物( $\text{SO}_x$ )、ダイオキシン類などを実質的に含まない排ガス及び最終処理液を得られることが明らかになった。

【図面の簡単な説明】

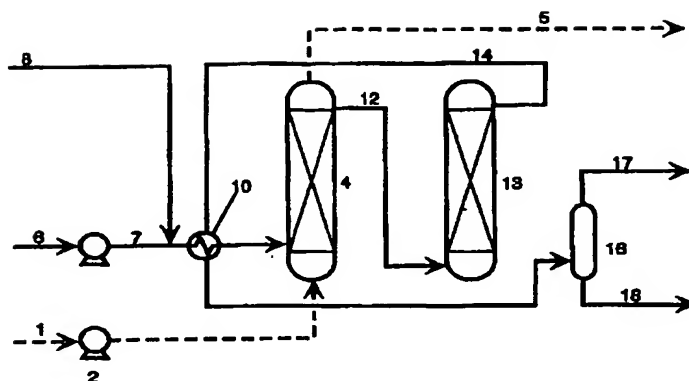
【図1】

【符号の説明】

- 1 被処理液(ダイオキシン類含有排水など)
- 2 ポンプ
- 4 吸着材充填塔
- 5 ダイオキシン類が除去された処理液
- 6 有機溶媒
- 7 昇圧ポンプ
- 8 酸素含有ガス
- 10 熱交換器
- 12 吸着材充填塔4を出た気液混相
- 13 触媒反応器
- 14 触媒反応器13からの気液混相
- 16 気液分離器
- 17 気相(排ガス)
- 18 液相(最終処理液)



【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
B 0 1 J 23/44		B 0 1 J 23/44	M
23/46		23/46	M
	3 0 1		3 0 1 M
	3 1 1		3 1 1 M
23/52		23/52	M
23/72		23/72	M
23/745		27/057	M
23/755		C 0 2 F 1/28	Z A B A
27/057		C 0 7 B 35/06	
C 0 2 F 1/28	Z A B	37/06	
C 0 7 B 35/06		C 0 7 C 25/18	
37/06		B 0 1 J 23/74	3 0 1 M
C 0 7 C 25/18			3 2 1 M

(72)発明者 伊藤 亮介  
 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号  
 大阪瓦斯株式会社内

F ターム(参考) 2E191 BA12 BA13 BA15 BB00 BB02  
BC01 BD13  
4D024 AA04 AA10 AB11 BA02 BA06  
BB01 BB05 BC01 CA01 DA07  
4D050 AA12 AA13 AB19 BB01 BC01  
BC02 BC06 BC07 BD02 BD03  
BD06 BD08 CA06 CA20  
4G069 AA03 AA08 BA04B BC10B  
BC31B BC33B BC60B BC66B  
BC68B BC70B BC71B BC72B  
BC73B BC74B BC75B CA05  
CA10 CA19 DA06 EA02Y  
FA02  
4H006 AA05 AC24 AC26 BA06 BA14  
BA15 BA16 BA19 BA20 BA21  
BA22 BA23 BA24 BA25 BA30  
BA36 BA37 BA55 BC10 BC11  
BE30